

特開平5-136575

(43) 公開日 平成5年(1993)6月1日

(51) Int. Cl.	識別記号	F I
H05K 3/46	T	6921-4E
B32B 7/02	104	7188-4F
C08G 59/62	NJS	8416-4J
59/68	NKL	8416-4J
C08L 61/14	LNB	8215-4J

審査請求 未請求 請求項の数10 (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-325041

(22) 出願日 平成3年(1991)11月14日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 川本 峰雄

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(72) 発明者 赤星 晴夫

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(72) 発明者 高橋 昭雄

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日

立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏

最終頁に続く

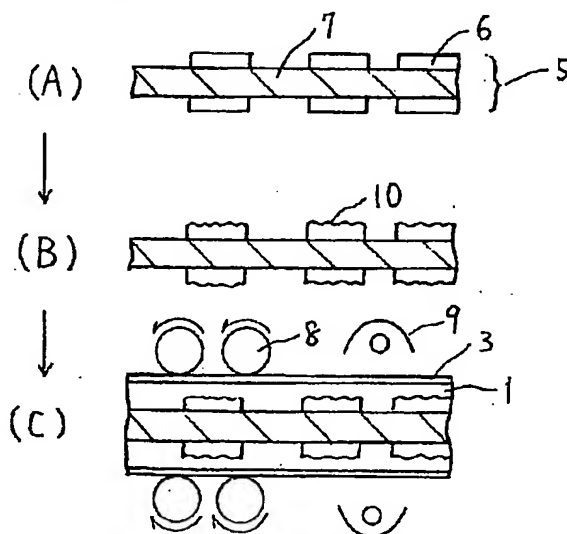
(54) 【発明の名称】 多層プリント板用光硬化型層間絶縁フィルム及び多層プリント板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 多層プリント板用の層間絶縁層である光硬化型層間絶縁フィルム、この光硬化型層間絶縁フィルムを用いた多層プリント板の製造方法を提供する。

【構成】 光硬化型層間絶縁フィルムは、軟化点が100℃以下のエポキシ樹脂が20～80重量部と軟化点が100℃以下のフェノール樹脂が80～20重量部との合計100重量部に対し、熱可塑性樹脂が10～50重量部、及びカチオン光開始剤が0.1～5重量部配合して成る。多層プリント板は、基板7上にエッチングにより内層回路6を形成し、回路表面を粗化10後、酸化・還元し、その上に上記光硬化型層間絶縁フィルム1をラミネート後、加熱圧着ロール8で該光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行い、光照射9して硬化し、その上に常法により外層回路を形成して製造する。

【効果】 多層プリント板の薄形化が図れ、硬化時の歪がないため部品実装時の反りやねじれが低減できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 軟化点が100℃以下のエポキシ樹脂と、軟化点が100℃以下のフェノール樹脂、熱可塑性樹脂、及びカチオン光開始剤を必須成分とし、これらの成分を、それぞれエポキシ樹脂が20～80重量部とフェノール樹脂が80～20重量部との合計100重量部に対し、熱可塑性樹脂が10～50重量部、及びカチオン光開始剤が0.1～5重量部配合して成ることを特徴とする多層プリント板用光硬化型層間絶縁フィルム。

【請求項2】 前記多層プリント板用光硬化型層間絶縁フィルムは、粘度がラミネート時において50～300ポイズであることを特徴とする請求項1記載の多層プリント板用光硬化型層間絶縁フィルム。

【請求項3】 前記エポキシ樹脂がビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノール樹脂がアルキル変性レゾール型フェノール樹脂、熱可塑性樹脂がポリビニルブチラール樹脂、及びカチオン光開始剤が芳香族オニウム塩であることを特徴とする請求項1記載の多層プリント板用光硬化型層間絶縁フィルム。

【請求項4】 下記工程(A)～(H)から成る多層プリント板の製造方法。

(A) 両面銅張り基板を用いてエッチングにより内層回路を形成する工程。

(B) 内層回路表面を粗化した後、酸化膜を形成し、更に酸化膜を還元する工程。

(C) 内層回路板上に請求項1記載の光硬化型層間絶縁フィルムをラミネート後、加熱圧着ロールで該光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行い、光照射して硬化する工程。

(D) 該層間絶縁フィルム上に光硬化型のアディティブ用接着剤フィルムをラミネートし、光照射して硬化する工程。

(E) 任意の個所にスルーホールをあける工程。

(F) スルーホール内壁の内層回路端面のスミアを除去し、更に前記接着剤フィルム層を粗化した後、スルーホール内壁と該接着剤フィルム表面にめっき触媒を付与する工程。

(G) 乾燥後、該接着剤フィルム表面の回路形成部以外にめっきレジストを形成する工程。

(H) スルーホール内壁と回路形成部の接着剤表面に無電解銅めっきを行って最外層回路を形成する工程。

【請求項5】 下記工程(A)～(I)から成る多層プリント板の製造方法。

(A) 両面銅張り基板を用いてエッチングにより内層回路を形成する工程。

(B) 内層回路板上の回路間にアンダーコート絶縁材を充填する工程。

(C) 露出している回路表面を粗化した後、酸化膜を形成し、更に酸化膜を還元する工程。

(D) 内層回路板上に請求項1記載の光硬化型層間絶縁

フィルムをラミネート後、加熱圧着ロールで該光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行い、光照射して硬化する工程。

(E) 該層間絶縁フィルム上に光硬化型のアディティブ用接着剤フィルムをラミネートし、光照射して硬化する工程。

(F) 任意の個所にスルーホールをあける工程。

(G) スルーホール内壁の内層回路端面のスミアを除去し、更に前記接着剤フィルム層を粗化した後、スルーホール内壁と該接着剤フィルム表面にめっき触媒を付与する工程。

(H) 乾燥後、該接着剤フィルム表面の回路形成部以外にめっきレジストを形成する工程。

(I) スルーホール内壁と回路形成部の接着剤表面に無電解銅めっきを行って最外層回路を形成する工程。

【請求項6】 特許請求の範囲第5項の工程(B)において、内層回路間へのアンダーコート絶縁材の充填は、内層回路の突起が15μm以下となるようにしたことを特徴とする多層プリント板の製造方法。

【請求項7】 下記工程(A)～(I)から成る多層プリント板の製造方法。

(A) 両面銅張り基板を用いてエッチングにより内層回路板を形成する工程。

(B) 内層回路表面を粗化した後、酸化膜を形成し、更に酸化膜を還元する工程。

(C) 内層回路板の全表面にアンダーコート絶縁層を形成し、次にアンダーコート絶縁層を平坦化する工程。

(D) 内層回路板上に請求項1記載の光硬化型層間絶縁フィルムをラミネート後、加熱圧着ロールで該光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行い、光照射して硬化する工程。

(E) 該層間絶縁フィルム上に光硬化型のアディティブ用接着剤フィルムをラミネートし、光照射して硬化する工程。

(F) 任意の個所にスルーホールをあける工程。

(G) スルーホール内壁の内層回路端面のスミアを除去し、更に前記接着剤フィルム層を粗化した後、スルーホール内壁と該接着剤フィルム表面にめっき触媒を付与する工程。

(H) 乾燥後、該接着剤フィルム表面の回路形成部以外にめっきレジストを形成する工程。

(I) スルーホール内壁と回路形成部の接着剤表面に無電解銅めっきを行って最外層回路を形成する工程。

【請求項8】 請求項5、6又は7記載において、アンダーコート絶縁材は少なくともエポキシアクリレート樹脂と、ラジカル光開始剤とを必須成分とする材料を用いたことを特徴とする多層プリント板の製造方法。

【請求項9】 下記工程(A)～(K)から成る多層プリント板の製造方法。

(A) 絶縁基板にアディティブ用接着剤層を形成し、硬

化する工程。

(B) 該接着剤層表面を粗化し、その全表面にめっき触媒を付与する工程。

(C) 乾燥後、回路形成部以外にめっきレジストを形成する工程。

(D) 回路形成部に無電解銅めっきでめっきを行い、内層回路を形成する工程。

(E) 内層回路表面を粗化した後、酸化膜を形成し、更に酸化膜を還元する工程。

(F) 内層回路板上に請求項 1 記載の光硬化型層間絶縁フィルムをラミネート後、加熱圧着ロールで該光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行い、光照射して硬化する工程。

(G) 該層間絶縁フィルム上に光硬化型のアディティブ用接着剤フィルムをラミネートし、光照射して硬化する工程。

(H) 任意の個所にスルーホールをあける工程。

(I) スルーホール内壁の内層回路端面のスミアを除去し、更に前記接着剤フィルム層を粗化した後、スルーホール内壁と該接着剤フィルム表面にめっき触媒を付与する工程。

(J) 乾燥後、該接着剤フィルム表面の回路形成部以外にめっきレジストを形成する工程。

(K) スルーホール内壁と回路形成部の接着剤表面に無電解銅めっきを行って最外層回路を形成する工程。

【請求項 10】 請求項 4、5、7 又は 9 において、光硬化型層間絶縁フィルムをラミネート後の加熱圧着ロールには、少なくとも 1 本以上の金属性ロールを含むことを特徴とする多層プリント板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多層プリント板の層間絶縁材料に関するもので、新規な光硬化型の層間絶縁フィルムを提供し、また、この層間絶縁フィルムを使用した多層プリント板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より多層プリント板は、両面銅張り基板を用いてエッチングにより内層回路板を作製し、更に層間絶縁層材料としてプリプレグを用いて複数の内層回路板を積層接着し、次に穴あけを行った後、無電解銅めっきや、電気銅めっきを行い、最外層回路をエッチングして形成する方法によって得られている。この方法では、層間絶縁材のプリプレグを用いて加圧成形用プレスで内層回路板どうしを積層接着するため、作業効率が低い問題があった。

【0003】 この問題を解決する方法として、フィルム状の絶縁層を内層回路板上にラミネートする方法がいくつか提案されている。特開昭 62-205691 号公報では、耐熱性樹脂フィルム（例えばポリイミドフィルム）にアディティブ用接着剤層を形成した 2 層構造のフ

ィルムを、接着剤を用いて内層回路板上にラミネートする方法と、熱可塑性耐熱性樹脂フィルム（例えばポリエーテルイミドフィルム）を接着剤を用いて内層回路板上にラミネートする方法とが記載されている。また、特開昭 63-155793 号公報には、感光性ジアリルフタレート系樹脂及び／又は感光性エポキシ樹脂を用いた光硬化型のアディティブ用接着剤を絶縁層としても兼用し、内層回路板上にラミネートする方法が記載されている。一方、特開平 2-26092 号公報には、エポキシ樹脂と合成ゴムとから成る絶縁層と、アディティブ用接着剤層とが具備された熱硬化型の 2 層構造フィルムが提案されている。また、特開平 3-18096 号公報では、絶縁層とアディティブ用接着剤層とが具備された 2 層構造フィルムにおいて、絶縁層を構成するエポキシ樹脂と合成ゴムの配合比率が記載されている。更に、特開平 2-26096 号公報には、この種の 2 層構造フィルムを減圧下にて内層回路板上にラミネートする方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記した従来法は、フィルム状の層間絶縁材を内層回路板上に連続してラミネートすることが可能であり、プリプレグで層間絶縁層を形成する方法と比較して作業効率が向上する。しかし、耐熱性樹脂フィルムや熱可塑性耐熱性樹脂フィルムを層間絶縁材として使用する方法は、これらフィルムが内層回路板との接着性がないため、新たに接着剤を使用しなくてはならない問題がある。また、光硬化型のアディティブ用接着剤を絶縁層として兼用し、内層回路板上にラミネートする方法は、光照射時間に 20～30 秒も要するほか、ラミネートした絶縁層が内層回路板の絶縁基板と回路との段差を拾って平坦にならない。このため、その後のめっきレジスト形成工程で安定したレジスト形成が行えない。例えば、スクリーン印刷用めっきレジストインキを印刷した場合、インキのにじみや、かすれ、転写不良などが発生する。また、写真用フィルム型めっきレジストを使用すると段差のため密着不良や、パターン焼き付け時に解像度が低下する現象が起こる。

【0005】 一方、絶縁層とアディティブ接着剤層とが具備された 2 層構造フィルムは、一旦、剥離シート上に絶縁層を形成し、これとは別に剥離シート上にアディティブ接着剤層を形成して、両者をホットロールで貼りあわせたり、別法としては、剥離シート上に絶縁層を形成し、この上にアディティブ接着剤層を塗布したり、また、この逆の方法が行わなければならない煩雑さがある。また、内層回路板上にラミネートする時、内層回路板の絶縁基板と回路との段差部分にある空気を巻き込むことを防止するため、減圧下でラミネートする必要があった。さらに、この 2 層構造のフィルムは加熱硬化型であるため、特に、0.2mm 厚以下の内層回路板を使用すると、加熱硬化時に歪が内蔵され、完成した多層プリ

ント板に部品を実装後、はんだフローや、赤外線はんだリフロー時に、その歪が開放されて反りやねじれが発生する問題があった。

【0006】上述した従来法に鑑み、本発明の主な目的は、回路と絶縁基板とからなる段差のある内層回路板に、通常の常圧ラミネータを使用してラミネートしても空気の巻き込みがなく、接着剤を使用せずとも通常の加熱圧着ロールで内層回路板と十分に接着し、且つ平坦な層間絶縁層が形成でき、また数秒の光照射で硬化すると共に、硬化時に内層回路板に歪が内蔵しない新規な単一構造の光硬化型層間絶縁フィルムを提供することにある。また別な目的は、この光硬化型層間絶縁フィルムを使用して、最外層回路をフルアディティブ法で形成する多層プリント板の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明では、軟化点が 100°C 以下のエポキシ樹脂と、軟化点が 100°C 以下のフェノール樹脂、熱可塑性樹脂、及びカチオン光開始剤を必須成分とし、これらの成分を、それぞれエポキシ樹脂が20～80重量部とフェノール樹脂が80～20重量部との合計100重量部に対し、熱可塑性樹脂が10～50重量部、及びカチオン光開始剤が0.1～5重量部配合して成ることを特徴とする多層プリント板用光硬化型層間絶縁フィルムとしたものである。

【0008】上記において、主成分のエポキシ樹脂とフェノール樹脂に軟化点が 100°C 以下のものを使用するのは、ラミネート時のホットロールの接触時間が1～3秒と極めて短時間でも熔融して、内層回路板との仮付け性を向上させるためであり、また、後述する圧着を目的として行う加熱圧着ロール工程においても、十分に熔融して接着性と平坦化を容易に達成するためである。また、熱可塑性樹脂は硬化後の層間絶縁フィルムに可撓性を付与すると共に、内層回路板の回路と絶縁基板との接着力を向上させるために用いる。カチオン光開始剤を添加することで、通常の高圧水銀灯ランプを用いて数秒で硬化することができる。

【0009】また、これらの成分の配合比をエポキシ樹脂が20～80重量部とフェノール樹脂が80～20重量部との合計100重量部に対し、熱可塑性樹脂が10～50重量部、及びカチオン光開始剤が0.1～5重量部と規定したのは、エポキシ樹脂が20重量部未満では、硬化後の絶縁抵抗が $10^{11}\Omega$ 以下となる他、はんだ耐熱性が低下する現象が起こる。また、80重量部以上では、後述する光硬化型のアディティブ用接着剤フィルムとの接着性が発現しない。フェノール樹脂が80重量部以上では可撓性が失われ、20重量部未満では内層回路板の回路との接着性が不十分となる。ポリビニルブチラール樹脂が10重量部未満では、可撓性や、内層回路板の回路及び絶縁基板との接着性が低下する。50重量

部以上では粘着性が増大し、フィルム化する時に使用するベース基材のポリエステルフィルムの剥離性が低下する。一方、カチオン光開始剤が0.1未満では硬化性が失われ、5重量部以上では硬化速度が更に向上する効果は発生しない。0.1～5重量部の範囲では、5秒程度の光照射で硬化する。

【0010】また、この光硬化型層間絶縁フィルムは、ラミネート時における粘度が300ポイズ以下、好ましくは50～300ポイズが良い。50ポイズ以下では、ラミネート後の加熱圧着ロールによる圧着工程でブリードアウトして層間絶縁層の厚さが薄くなる問題の他、ブリードアウトした層間絶縁材がホットロールに付着して汚染する。300ポイズ以上では流動不足となり段差のある内層回路板の回路間に十分に充填しない。さらに、本発明の光硬化型層間絶縁フィルムは、エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノール樹脂としてはアルキル変性レゾール型フェノール樹脂、熱可塑性樹脂としてポリビニルブチラール樹脂、及びカチオン光開始剤として芳香族オニウム塩で構成される。

【0011】上述した軟化点が 100°C 以下のビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が450～900g/e.q程度のもので使用でき、これらの軟化点は、 $60\sim 98^{\circ}\text{C}$ である。同様に、軟化点が 100°C 以下のアルキル変性レゾール型フェノール樹脂としては、フェノールの置換基によって異なるが、本発明ではパラターシャリーブチルフェノールやパラオクチルフェノールが好ましく、この中より軟化点が $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ のものが選択できる。ポリビニルブチラール樹脂は、ポリビニルアルコールにブチルアルデヒドを反応させて得られるが、本発明では重合度が約300～600程度のものが軟化点が 120°C 以下で好ましい。カチオン光開始剤として使用する芳香族オニウム塩は、テトラフルオロホウ酸トリフェニルフェナシルホスニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムなどが使用できる。

【0012】以上のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、熱可塑性樹脂、及びカチオン光開始剤を用いて層間絶縁フィルムを作製するには、これらを比較的低沸点のケトン系溶剤に溶解し、これをベース基材のポリエステルフィルム上にナイフコートし、乾燥した後、ポリエチレン保護フィルムを介して巻き取って完成する。また、本発明ではナイフコート時の流れを防止する目的で、表面積の大きい酸化ケイ素などのフィラーを混合してチキソトロピー性を付与することができる。層間絶縁フィルムの厚さはナイフコートする時の粘度や、ベース基材のポリエステルフィルムとナイフとのギャップを選択することで自由に調整できる。例えば、絶縁基板と回路との段差が $30\mu\text{m}$ 以上もある内層回路板を使用する場合は、層間絶縁フィルムの厚さを $50\mu\text{m}$ 以上とし、絶縁基板と回

路との段差が $15\mu\text{m}$ 以下、もしくは段差がない場合は、層間絶縁フィルムの厚さを $50\mu\text{m}$ 以下として使用することができる。勿論、これ以外に、インピーダンスを考慮して更に厚みを調整する。

【0013】次に、内層回路板上に上記の光硬化型層間絶縁フィルムをラミネートし、硬化する方法について図1を用いて説明する。図1において、まず、(A)光硬化型層間絶縁フィルム1よりポリエチレン保護フィルム2を剥離し、ベース基材のポリエステルフィルム3の上よりホットロール4で内層回路板上5にラミネートして仮付けする。ラミネータは、通常の常圧ラミネータを使用できる。ホットロールの表面温度は $100\sim 150^\circ\text{C}$ であり、圧力は $2\sim 7\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度で十分である。ラミネートスピードは $0.3\sim 5\text{m}/\text{min}$ で行うことができる。以上の条件下では、本発明の光硬化型層間絶縁フィルムは $50\sim 300$ ボイズに溶解し、内層回路板の回路6と絶縁基板7との段差が約 $30\mu\text{m}$ 厚も有していても、空気を巻き込むこともなくラミネートできる。

【0014】次に、(B)ラミネートした光硬化型層間絶縁フィルムを内層回路板と十分に接着する目的と、平坦化する目的で、直ちにベース基材のポリエステルフィルム3の上より、少なくとも1本以上の金属性ロールを含む加熱圧着ロール8で圧着する。勿論、通常のウレタンロールやシリコンロール、及びテフロンロールなどと、この金属性ロールを組み合わせても良い。このロールの表面温度は $100\sim 150^\circ\text{C}$ で、圧力は $4\sim 7\text{kg}/\text{cm}^2$ 、スピードは $0.3\sim 5\text{m}/\text{min}$ で十分である。このように内層回路板上に接着、平坦化した後、

(C)一般の高圧水銀灯9を用いて直ちに光照射を行い、層間絶縁フィルムを硬化する。光照射量は、 $0.7\sim 3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線で十分に硬化する。この時使用する高圧水銀灯は、赤外線も放射するものが好ましい。それは、赤外線が照射されることで層間絶縁フィルムの温度が上昇し、硬化反応を促進する作用が発生するためである。その後、(D)オートピーラにてベース基材のポリエステルフィルム3を剥離して、層間絶縁フィルムの形成が終了する。

【0015】これらラミネート工程、圧着工程、光照射工程、及びベース基材剥離工程はコンベア等で連結し、更に、層間絶縁フィルムの上に形成する後述の光硬化型のアディティブ用接着剤ラミネート工程、光照射工程とも連結して、全工程を自動化することが可能である。以上により、本発明では、下記の4通りで作製した内層回路板に上記の光硬化型層間絶縁フィルムを適用できる。次に、その内層回路板の作製方法と光硬化型層間絶縁フィルムの形成方法について説明する。

【0016】第一の方法は、両面銅張り基板を用いてエッチングで内層回路を形成し、この回路が突起している状態の内層回路板の上に、直接、光硬化型層間絶縁フィルムをラミネートすることを特徴とする下記工程(A)

～(C)から成る図2の方法である。

(A)両面銅張り基板7を用いてエッチングにより内層回路板5を形成する工程。

(B)内層回路6を粗化した後、酸化膜10を形成し、更に酸化膜を還元する工程。

(C)内層回路板上に光硬化型層間絶縁フィルム1をラミネート後、加熱圧着ロール8で該光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行い、光照射して硬化する工程。

この第一の方法では、内層回路板の回路が絶縁基板より突起して段差のある状態のため、使用する光硬化型層間絶縁フィルムの厚さは前記したように $50\mu\text{m}$ 以上が良く、好ましくは $60\sim 100\mu\text{m}$ が良い。

【0017】また、予め内層回路板の回路表面を粗化した後、酸化膜を形成し、更に酸化膜を還元することにより、光硬化型層間絶縁フィルムと内層回路との接着性が向上する。回路表面の粗化は、過硫酸アンモニウムと硫酸水溶液や、塩化第二銅と塩酸水溶液などが使用でき、 $20\sim 50^\circ\text{C}$ で $1\sim 5\text{min}$ 間処理することで可能である。酸化膜の形成は、リン酸三ナトリウムと過塩素酸ナトリウムを溶解したアルカリ性水溶液で、 $65\sim 85^\circ\text{C}$ で $3\sim 10\text{min}$ 処理して実施できる。また、還元処理は、例えばジメチルアミンボランを溶解したアルカリ性水溶液で、 $30\sim 60^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 5\text{min}$ 処理して行うことができる。

【0018】第二の方法は、両面銅張り基板を用いてエッチングで内層回路を形成し、この回路が突起している状態の内層回路板の回路間に、アンダーコート絶縁材11を充填して段差を少なくし、その後、光硬化型層間絶縁フィルムをラミネートすることを特徴とする下記工程(A)～(D)から成る図3の方法である。

(A)両面銅張り基板を用いてエッチングにより内層回路板5を形成する工程。

(B)内層回路板上の少なくとも回路間にアンダーコート絶縁材11を充填し、突起している内層回路の厚さを $15\mu\text{m}$ 以下とする工程。

(C)露出している回路表面を粗化した後、酸化膜10を形成し、更に酸化膜を還元する工程。

(D)内層回路板上に光硬化型層間絶縁フィルム1をラミネート後、加熱圧着ロール8で該光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行い、光照射9して硬化する工程。

この第二の方法では、内層回路間にアンダーコート絶縁材を充填して、突起している内層回路の厚さを $15\mu\text{m}$ 以下としたところに特徴がある。勿論、充填するアンダーコート絶縁材の厚さは、内層回路と同厚としても良い。この第二の方法は、段差が少ないため、光硬化型層間絶縁フィルムの厚さは $60\mu\text{m}$ 前後のものを使用することができ、より平坦な層間絶縁フィルムの形成が可能となる。

【0019】内層回路間に充填するアンダーコート絶縁材は、好ましくはエポキシアクリレート樹脂とラジカル光開始剤を含む光硬化型のものが良く、形態としてはインク、フィルムなど自由に選択できる。充填する方法は、インクの場合は、スクリーン印刷法、ロールコート法、カーテンコート法で行うことができ、回路上に形成されたインクは全面を光照射して硬化した後、研磨して除去しても良い。別法としては、マスクを介して充填する部分（回路部以外）を光照射して硬化し、未硬化部である回路上のインクを溶剤で除去しても良い。後者の方法は、アンダーコート絶縁材としてフィルム状のものをラミネートする方法にも適用できる。このようにして、内層回路板の回路間にアンダーコート絶縁材を充填することができる。

【0020】第三の方法は、両面銅張り基板を用いてエッチングで内層回路を形成し、この内層回路板の全面にアンダーコート絶縁材を形成し、その後、光硬化型層間絶縁フィルムをラミネートすることを特徴とする下記工程（A）～（D）から成る図4の製造方法である。

（A）両面銅張り基板を用いてエッチングにより内層回路板5を形成する工程。

（B）内層回路表面を粗化した後、酸化膜10を形成し、更に酸化膜を還元する工程。

（C）内層回路板の全表面にアンダーコート絶縁材11を形成し、次にアンダーコート絶縁材を平坦化する工程。

（D）内層回路板上に光硬化型層間絶縁フィルム1をラミネート後、加熱圧着ロール8で該光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行い、光照射9して硬化する工程。

【0021】この第三の方法の特徴は、内層回路板の全面にアンダーコート絶縁材を形成するところにある。従って、回路上のアンダーコート絶縁材を除去する必要はない。このアンダーコート絶縁材を形成する方法は、上記した第二の方法を適用することができる。但し、この場合、回路が突起しているため、形成したアンダーコート絶縁材はその段差を拾って平坦にならない。このため、この第三の方法ではアンダーコート絶縁材を形成後、平坦化する必要がある。その方法としては、アンダーコート絶縁材を硬化する前にロールで圧着するか、または硬化後に研磨する手段が適用できる。

【0022】第四の方法は、内層回路板をフルアディティブ法で形成した後、光硬化型層間絶縁フィルムをラミネートすることを特徴とする下記工程（A）～（F）から成る図5の方法である。

（A）絶縁基板7に光硬化型アディティブ用接着剤フィルム12を形成し、光照射9して硬化する工程。

（B）該接着剤表面を粗化し、その全表面にめっき触媒13を付与する工程。

（C）乾燥後、回路形成部以外に光硬化型めっきレジスト14を形成する工程。

（D）回路形成部に無電解銅めっきでめっきを行い、内層回路6を形成する工程。

（E）内層回路表面を粗化した後、酸化膜10を形成し、更に酸化膜を還元する工程。

（F）内層回路板上に光硬化型層間絶縁フィルム1をラミネート後、加熱圧着ロール8で該光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行い、光照射して硬化する工程。

【0023】この第四の方法は、内層回路間にめっきレジストが存在するため、内層回路板の表面は平坦である。このため、第二の方法のように内層回路間にアンダーコート絶縁材を充填したり、第三の方法のように内層回路板の全表面にアンダーコート絶縁材を形成したりする必要はない。従って、光硬化型層間絶縁フィルムの平坦化は容易に達成できる。以上、述べた第一の方法と第二の方法で、光硬化型層間絶縁フィルムの接着と平坦化を行う目的で使用する加熱圧着ロールとして、ウレタンロールやシリコンロール、テフロンロールを使用すると、これらロールが内層回路板の段差形状に追従してしまい、光硬化型層間絶縁フィルムが平坦になりにくい。このため本発明では、この加熱圧着ロールの少なくとも1本以上は、金属性ロールを用いるところに特徴を有する。これにより、平坦化はより向上する。特に第一の方法のように、内層回路板の回路厚が厚い場合にこの平坦化方法は効果を有する。勿論、この平坦化方法を第三の方法、及び第四の方法に適用しても何ら差支えない。

【0024】次に、以上のようにして光硬化型層間絶縁フィルムを形成した内層回路板を用い、最外層回路をフルアディティブ法で形成して多層プリント板を製造する方法について、図6を用いて述べる。これは、前述した第一の方法から第四の方法の全てに適用できる。図6は、硬化した光硬化型層間絶縁フィルムよりベース基材のポリエステルフィルムを剥離した後の工程を示す。

（A）内層回路板上に形成した光硬化型層間絶縁フィルム1の上に、光硬化型のアディティブ用接着剤フィルム12をホットロール4でラミネートし、光照射を行って硬化する工程。

（B）最外層回路、及び内層回路を接続するためのスルーホール15を形成する工程。

（C）スルーホール内壁のスミアを除去して、更にアディティブ用接着剤フィルム12表面を粗化し、スルーホール内壁とアディティブ用接着剤フィルム表面にめっき触媒13を付与する工程。

（D）乾燥後、回路形成部以外に光硬化型めっきレジスト14を形成する工程。

（K）スルーホール内壁と回路形成部の接着剤表面に無電解銅めっき16を行い、最外層回路を形成する工程。

【0025】この方法に於いて、光硬化型のアディティブ用接着剤フィルムとしては、エポキシ樹脂とフェノー

ル樹脂、及び合成ゴムを主成分とし、硬化剤にカチオン光開始剤を使用したものが使用できる。形成方法、並びに硬化方法は、本発明の光硬化型層間絶縁フィルムと同様にして行うことができる。スルーホール形成方法は、一般のドリルや、エキシマレーザ等で行うことができる。スミアの除去は公知の濃硫酸、クロム酸、過マンガン酸等の処理で可能である。接着剤フィルムの粗化は、クロム硫酸で行うことができる。めっき触媒はPdを含むコロイド系触媒液を使用できる。光硬化型めっきレジストは、スクリーン印刷型インクや、写真法ドライフィルムを使用できる。無電解銅めっきは、銅塩、錯化剤、還元剤、及びめっき膜改質剤などを添加したアルカリ性めっき液を使用できる。以上のようにして、多層プリント板が完成する。

【0026】

【作用】本発明の光硬化型層間絶縁フィルムを使用することで、回路が突起している内層回路板でも、通常の常圧ラミネータで空気の巻き込みもなくラミネートできること、及びラミネート時のホットロールの接触時間が3秒以下と極めて短時間でも溶融してラミネートが可能となる。これは、軟化点が100℃以下のビスフェノールA型エポキシ樹脂と、アルキル変性フェノール樹脂を主成分として、熱可塑性樹脂に重合度が300～600程度のポリビニルブチラール樹脂を使用して層間絶縁フィルムを構成し、ラミネート時の粘度を50～300ポイズとしたことによる効果である。更に、平坦性に優れた層間絶縁層が形成できるのは、光硬化型層間絶縁フィルムのラミネート時の粘度を50～300ポイズとした点と、ラミネート後の加熱圧着ロールに少なくとも1本以上の金属性ロールを用いることとを組み合わせた効果である。

【0027】また、硬化した光硬化型層間絶縁フィルムが可撓性を有するのは、熱可塑性樹脂にポリビニルブチラール樹脂を配合したことによる。一方、光硬化型層間絶縁フィルムと、内層回路板の回路及び絶縁基板との接

着性が向上するのは、主にアルキル変性フェノール樹脂とポリビニルブチラール樹脂を配合したことと、内層回路板の回路を粗化して酸化膜を形成し、それを還元したこととの相乗効果によると考えられる。一方、0.2mm以下の薄い内層回路板を用いても、本発明の光硬化型層間絶縁フィルムを使用した多層プリント板は、部品搭載時に、はんだの熱が加わっても反りやねじれが発生しない。この効果は、硬化剤にカチオン光開始剤を配合して数秒の光照射で硬化することを可能にした点と、ポリビニルブチラール樹脂を配合して可撓性を付与したことにより、内層回路板に歪を内蔵することがないためと考えられる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂として軟化点が約68℃(エポキシ当量400～500g/eq)と、軟化点が約98℃(エポキシ当量870～980g/eq)の2種類、またアルキル変性レゾール型フェノール樹脂として軟化点が約75℃と、軟化点が約95℃の2種類、更にポリビニルブチラール樹脂として重合度が約350～500のものを、カチオン光開始剤としてヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、及びフィラーとして表面積が約200g/cm²の酸化ケイ素を用いた。これらの配合量を変えてメチルエチルケトンに溶解分散し、実験例に4種類、及び参考例に2種類、合計6種類の溶液を作製した。各々の溶液を用い、厚さ35μmのベース基材のポリエステルフィルム上にナイフコートし、110℃で約15min乾燥して、冷却後に厚さ30μmのポリエチレン保護フィルムを介して巻き取り、表1に示す厚さの異なる光硬化型の層間絶縁フィルムを作製した。

【0029】

【表1】

表 1

組 成	実 験 例				参 考 例	
	1	2	3	4	1	2
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	20		60		20	
アルキル変性レゾール型 フェノール樹脂		30		80		10
ポリビニルブチラール樹脂	80	70	40			90
重合度350 ~500	10	30	40	50		60
ヘキサフルオロアノチモン酸 トリフェニルスルホニウム	1	1.5	3	5	1	1
酸化ケイ素 (表面積200g/cm ²)	1.3	1	1	1	1.3	1.3
フィルムの厚さ (μm)	90	60	50	40	60	90
溶融粘度 (ポイズ; at 100°C)	53	124	167	280	41	328
硬化膜 特 性	○	○	○	○	×	○
絶縁抵抗率 (Ω・cm; at DC500V)	7.1× 10 ¹³	1.5× 10 ¹⁴	9.2× 10 ¹³	4.6× 10 ¹⁴	8.4× 10 ¹³	3.7× 10 ¹³

【0030】この表1には、100℃に於けるブローテスターでの溶融粘度と、フィルムの状態で80W/cm²の高圧水銀灯2本を有する紫外線照射機で2秒間照射(1.3J/cm²)して硬化し、その後、半径5mmのU字形に曲げた時の可撓性と、絶縁抵抗(体積抵抗率)を示した。実験例1~4の組成は、溶融粘度が50~300ポイズの範囲にあり、可撓性も良好で、絶縁抵抗も10¹³Ω以上を示した。しかし、参考例1の場合、ポリビニル樹脂を配合しなかったためクラックが発生して可撓性に劣った。また、参考例2の場合、ポリビニルブチラール樹脂を60重量部配合したため、溶融粘度が300ポイズ以上となった。

【0031】実施例2

基材厚0.2mm、銅箔厚35μmを有する両面銅張り基板(日立化成工業、商品名MCL-67N)を使用し、エッチングにより回路幅100μm、回路間隔100μmの内層回路板を作製した。この試片を、過硫酸アンモニウム180g/lと硫酸7ml/lとからなる水溶液で30℃、2min間処理し、内層回路表面を粗化した。水洗後、リン酸三ナトリウム35g/lと過塩素酸ナトリウム100g/lと水酸化ナトリウムとからなるアルカリ水溶液で70℃、5min間処理し、酸化膜を形成した。水洗後、ジメチルアミンボラン10g/lと水酸化ナトリウム7g/lとからなるアルカリ水溶液

で40℃、2min間処理して酸化膜を還元した。次に水洗後、80℃、20minで乾燥した。

【0032】この内層回路板の表面に、実施例1の実験例1に示した厚さ90μm、熔融粘度53ポイズの光硬化型層間絶縁フィルムを用い、ポリエチレン保護フィルムを剥離しながらベース基材のポリエチレンフィルム上より130℃のホットロールで圧力4.5kg/cm²、速度1.0m/minでラミネートした。直ちにテフロンロール3本と金属性ロール1本を有する圧着機にて該光硬化型層間絶縁フィルムの接着化と平坦化を行 10 った。この時の各ロールの温度は135℃、圧力は5.0kg/cm²、速度1.0m/minとした。次いで、80W/cmの高圧水銀灯2本を有する紫外線照射機で3秒間照射(約2J/cm²)して硬化し、次にオートピーラでベース基材のポリエチレンフィルムを剥離した。このようにして作製した内層回路板の一部を切りだし、その断面を実態顕微鏡で観察した。その結果、空気の巻き込みもなく、平坦な層間絶縁層が形成されていた。また、内層回路と層間絶縁層との接着力を測定した結果、1.8kg/cm²を示した。

【0033】このようにして光硬化型層間絶縁フィルムを形成した内層回路板を用い、この上にアディティブ用の光硬化型層間絶縁フィルム(日立化成工業;商品名APF-1530)を130℃のホットロール(圧力3kg/cm²、速度1.5m/min)でラミネートし、80W/cmの高圧水銀灯2本を有する紫外線照射機で3秒間照射(約2J/cm²)して、該接着剤フィルムを硬化した。次に直径0.25mmのドリルでスルーホールをあけた。そして、過マンガン酸水溶液でスルーホール内壁のスミアを除去し、水洗後、更にクロム硫酸混 30 液で40℃、7min間処理して該接着剤表面を粗化した。水洗後、水酸化ナトリウム水溶液で50℃、10min間処理して該接着剤表面の洗浄を行った。水洗後、17%塩酸で1min間処理した後、めっき触媒液(日立化成工業;商品名HS-101B)で2min間処理し、水洗した。次いで、蔞酸3g/lを溶解した3.5%塩酸水溶液で接着剤表面、及びスルーホール内壁に付着しためっき触媒の活性化を行った。水洗後、120℃、20minで乾燥した。

【0034】次に、接着剤表面に写真法ドライフィルム 40 型のめっきレジスト(日立化成工業;商品名SR-3200)をラミネートした。そして、回路幅80μm、回路間隔100μmのパターンを有するマスクを介して、露光、現像を行った。その結果、めっきレジストの密着不良や解像度低下の現象は発生せず、回路幅80μm、回路間隔100μmのパターンが精度良く形成されていることを確認した。次に、硫酸銅10g/l、エチレンジアミン四酢酸35g/l、37%ホルマリン溶液2.5ml/l、ポリエチレングリコール10ml/l、ジピリジル30mg/l、及び水酸化ナトリウムとからな 50

るpH12.6の無電解銅めっき液を用い、72℃で12hで最外層回路とスルーホール内壁に銅めっき膜を形成した。そして水洗後、100℃、15min間乾燥して多層プリント板を得た。

【0035】比較例1

実施例の参考例2に示した組成の厚さ90μm、熔融粘度348ポイズの光硬化型層間絶縁フィルムを使用した以外は、実施例2と同様にして内層回路板表面に層間絶縁層の形成を行った。この内層回路板の一部を切りだし、その断面を実態顕微鏡で観察した。その結果、回路間に該層間絶縁フィルムが十分に充填されておらず、一部に空気の巻き込みが認められた。また、層間絶縁フィルムが平坦にならず、内層回路の突起に対応したうねりが生じていた。このような状態で、アディティブ用光硬化型接着剤フィルムのラミネート、硬化、スルーホール形成、及びスミア除去からめっき触媒の活性化を行い、更に、写真法ドライフィルム型のめっきレジストのラミネート、露光、現像を行った。その結果、層間絶縁フィルムとアディティブ用光硬化型接着剤フィルムとの接着性がなく、層間剥離を生じていたり、また、うねりのために、めっきレジストの一部が剥離する密着不良や、一部パターンが太る解像度低下の現象が認められた。

【0036】実施例3

両面銅張り基板として、基材厚0.15mmのものを用いた以外は実施例2と同様にしてエッチングで内層回路板を作製した。この内層回路板上の回路間に、アンダーコート絶縁材として主成分がエポキシアクリレート樹脂の光硬化型インク(太陽インキ製造;商品名MF-100T35S)を用い、突起している内層回路の厚さが15μmとなるようにスクリーン印刷で充填し、紫外線照射機で1.2J/cm²を照射して硬化した。次に、実施例2と同様にして、露光している回路表面の粗化、酸化膜形成、及び還元を行った。この内層回路板上に、実施例1の実験例2に示した厚さ60μm、熔融粘度124ポイズの光硬化型層間絶縁フィルムを使用し、実施例2と同じ条件でラミネート、加熱圧着、及び紫外線硬化し、次いで、ベース基材のポリエチレンフィルムを剥離した。このようにして作製した内層回路板の一部を切りだし、その断面を実態顕微鏡で観察した。その結果、空気の巻き込みもなく、平坦な層間絶縁層が形成されていた。また、内層回路と層間絶縁層との接着力を測定した結果、1.6kg/cm²を示した。

【0037】以下、実施例2と同様にしてアディティブ用の光硬化型接着剤フィルムの形成、硬化を行い、また、スルーホールの形成、スミア除去、接着剤の粗化、並びにめっき触媒の付与と活性化を実施した。そして、実施例2と同様にめっきレジストの形成を行った。その結果、めっきレジストの密着不良や解像度低下の現象は発生せず、回路幅80μm、回路間隔100μmのパターンが精度良く形成されていることを確認した。次に、

実施例 2 と同様に無電解銅めっきを行い、最外層回路とスルーホール内壁に銅めっき膜を形成して多層プリント板を得た。

【0038】実施例 4.

両面銅張り基板として、基材厚 0.1 mm のものを用いた以外は実施例 2 と同様にしてエッチングで内層回路板の作製を行い、また、回路表面の粗化、酸化膜形成、及び還元を行った。そして、実施例 3 と同じ光硬化型インクをアンダーコート絶縁材として使用し、内層回路板の全表面にスクリーン印刷で形成し、紫外線を照射して硬化した。このアンダーコート絶縁材は、内層回路の突起を反映して平坦になっていないため、1200 メッシュのベルト研磨機を使用し、内層回路上のアンダーコート絶縁材の厚さが約 $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように研磨して平坦化した。この段階で、内層回路とアンダーコート絶縁材との接着力を測定した結果、 1.5 kg/cm を示した。次に、実施例 1 の実験例 3 に示した厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 、溶融粘度 167 ポイズの光硬化型層間絶縁フィルムを使用し、実施例 2 と同じ条件でラミネート、加熱圧着、及び紫外線硬化し、次いで、ベース基材のポリエチレンフィルムを剥離した。このようにして作製した内層回路板の一部を切りだし、その断面を実顕顕微鏡で観察した。その結果、空気の巻き込みもなく、平坦な層間絶縁層が形成されていた。

【0039】以下、実施例 2 と同様にしてアディティブ用の光硬化型接着剤フィルムの形成、硬化を行い、また、スルーホールの形成、スミア除去、接着剤の粗化、並びにめっき触媒の付与と活性化を実施した。そして、実施例 2 と同様にくわきレジストの形成を行った。その結果、めっきレジストの密着不良や解像度低下の現象は発生せず、回路幅 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、回路間隔 $100\text{ }\mu\text{m}$ のパターンが精度良く形成されていることを確認した。次に、実施例 2 と同様に無電解銅めっきを行い、最外層回路とスルーホール内壁に銅めっき膜を形成して多層プリント板を得た。

【0040】実施例 5

厚さ 0.1 mm の紫外線不透過絶縁基板（日立化成工業；LE-67Nw）に実施例 2 に示したアディティブ用の光硬化型接着剤フィルムをラミネートし、紫外線を 1.3 J/cm^2 照射して硬化した。その後、実施例 2 と同様にして接着剤表面の粗化、及びめっき触媒を付与、活性化をし、 120°C 、 20 min で乾燥した。次に、回路形成部以外に厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の実施例 2 と同じめっきレジストを使用し、露光、現像を行って内層回路パターンを形成した。そして、実施例 2 と同様の無電解銅めっきを行い、めっきレジスト厚と同じ厚さの内層回路を形成した。

【0041】以下、実施例 2 と同様に、内層回路表面の粗化、酸化膜の形成、還元を行った。そして、この内層回路板上に実施例 1 の実験例 4 に示した厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ 、

溶融粘度 280 ポイズの光硬化型層間絶縁フィルムを使用し、実施例 2 と同一条件でラミネート、加熱圧着、硬化した。次いで、ベース基材のポリエチレンフィルムを剥離した。このようにして作製した内層回路板の一部を切りだし、その断面を実顕顕微鏡で観察した。その結果、空気の巻き込みもなく、平坦な層間絶縁層が形成されていた。また、内層回路と層間絶縁層との接着力を測定した結果、 1.8 kg/cm を示した。

【0042】以下、実施例 2 と同様にしてアディティブ用の光硬化型接着剤フィルムの形成、硬化を行い、また、スルーホールの形成、スミア除去、接着剤の粗化、並びにめっき触媒の付与と活性化を実施した。そして、実施例 2 と同様にくわきレジストの形成を行った。その結果、めっきレジストの密着不良や解像度低下の現象は発生せず、回路幅 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、回路間隔 $100\text{ }\mu\text{m}$ のパターンが精度良く形成されていることを確認した。次に、実施例 2 と同様に無電解銅めっきを行い、最外層回路とスルーホール内壁に銅めっき膜を形成して多層プリント板を得た。

【0043】実施例 6

実施例 2、実施例 3、実施例 4、実施例 5 で作製した多層プリント板に、はんだペーストを印刷後、1005 チップ、 0.3 mm ピッチ QFP、アルミ電解コンデンサ等の種々の表面実装部品を搭載し、最高 280°C に達する赤外線リフロー炉ではんだ付けを行った。その結果、各プリント板の反りは、 $0.5\sim 0.8\text{ mm}$ であり、ねじれは発生しなかった。

【0044】

【発明の効果】本発明の光硬化型層間絶縁フィルムは、溶融粘度が $50\sim 300$ ポイズと低いため、回路が突起している内層回路板を使用しても平坦性に優れた層間絶縁層の形成ができる。このため、この上にフルアディティブ法で形成する幅 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の最外層回路が $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ の精度で形成でき、高精度微細回路の多層プリント板が得られる。これにより、従来の 10 個/cm^2 であった部品実装密度が 15 個/cm^2 以上と飛躍的に向上する。また、5 秒以下の紫外線照射で硬化し、且つ、可撓性に優れるため、従来の熱硬化型層間絶縁フィルムと比較すると内層回路板に内蔵する歪みが極めて小さい。このため、 0.1 mm 厚以下の内層回路板を使用でき、例えば 4 層プリント板の総板厚を 4 mm 以下にすることが可能となり、多層プリント板の薄形化を達成できる。また、歪みが極めて小さいため、完成した多層プリント板に部品を実装した後のはんだ付け工程で、反りを 1 mm 以下に抑えることができる他、ねじれを防止できる。

【0045】硬化後の層間絶縁層の絶縁抵抗が $10^{11}\text{ }\Omega$ 以上を有し、また、内層回路との接着性に優れているため、高信頼性の薄形多層プリント板が得られる。一方、本発明の多層プリント板は、工程中で使用する層間絶縁フィルム、アンダーコート絶縁材、アディティブ用接着

剤フィルム、及びドライフィルムめっきレジストが全て光硬化型であることも特徴の一つであり、製造工程時間を約40%短縮できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】光硬化型層間絶縁フィルムを内層回路板上に形成する工程を示す説明図である。

【図2】内層回路板上に光硬化型層間絶縁フィルムを直接形成する工程を示す説明図である。

【図3】アンダーコート絶縁材を充填後、光硬化型層間絶縁フィルムを形成する工程を示す説明図である。

【図4】全表面にアンダーコート絶縁材を形成後、光硬化型層間絶縁フィルムを形成する工程を示す説明図である。

【図5】フルアディティブ法で作製した内層回路板に、

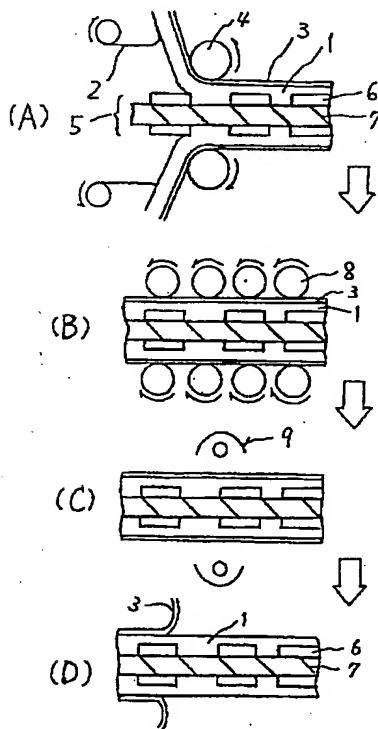
光硬化型層間絶縁フィルムを形成する工程を示す説明図である。

【図6】フルアディティブ法で最外層回路を形成する多層プリント板の製造工程を示す説明図である。

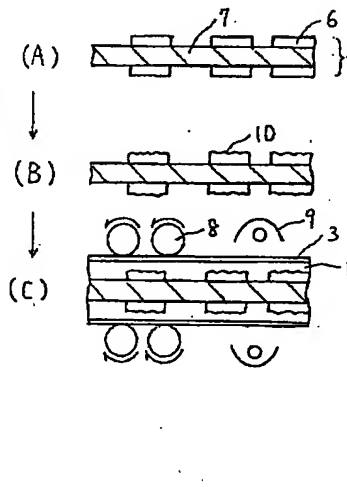
【符号の説明】

1…光硬化型層間絶縁フィルム、2…ポリエチレン保護フィルム、3…ポリエステルフィルム、4…ホットロール、5…内層回路板、6…回路、7…絶縁基板、8…加熱圧着ロール、9…高圧水銀灯、10…酸化膜、11…アンダーコート絶縁材、12…光硬化型アディティブ用接着剤フィルム、13…めっき触媒、14…光硬化型めっきレジスト、15…スルーホール、16…無電解銅めっき膜

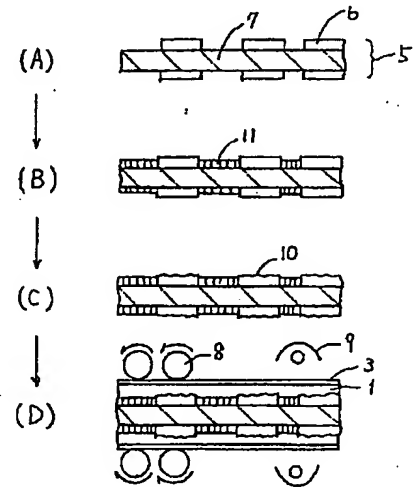
【図1】



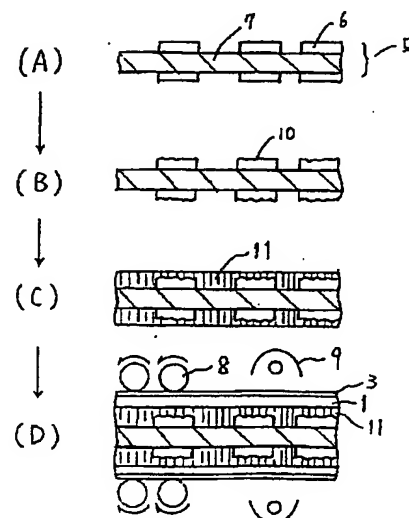
【図2】



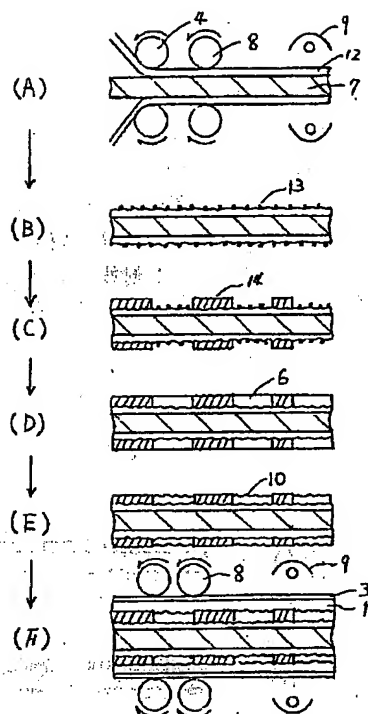
【図3】



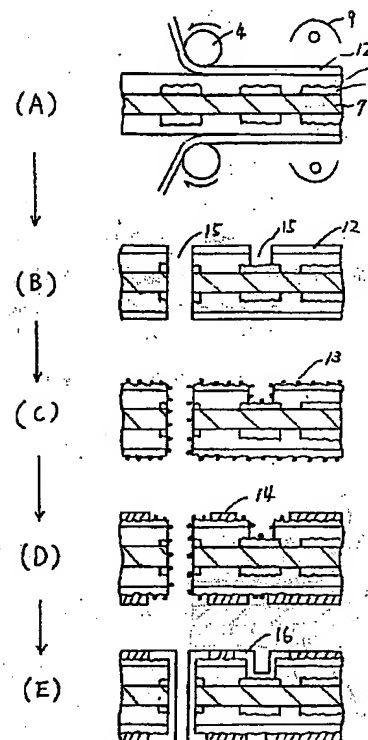
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 63/02

N J M

8830-4 J

H 0 1 B 3/30

Q 9059-5 G

H 0 5 K 1/03

D 7011-4 E

(72) 発明者 吉村 豊房

茨城県勝田市大字稲田1410番地 株式会社
日立製作所東海工場内

(72) 発明者 諏訪 時人

茨城県勝田市大字稲田1410番地 株式会社
日立製作所東海工場内

(72) 発明者 神長 岩男

茨城県勝田市大字稲田1410番地 株式会社
日立製作所東海工場内